

BIODEGRADABLE POLYURETHANE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP5186556
Publication date: 1993-07-27
Inventor: HATAKEYAMA HYOE; others: 02
Applicant: AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
Classification:
- **international:** C08G18/64; C08G18/36
- **european:**
Application number: JP19910033402 19910204
Priority number(s):

Abstract of **JP5186556**

PURPOSE: To solve the problem of disposal of polyurethane by providing a biodegradable polyurethane.

CONSTITUTION: A biodegradable polyurethane containing a segment derived from at least one vegetable component selected among (i) starch or a modified product thereof, (ii) molasses, (iii) an agricultural polysaccharide waste and (iv) a hydroxy-modified vegetable oil. A process for producing a biodegradable polyurethane comprising reacting a polyisocyanate with an organic solvent solution of at least one vegetable component selected among (i) starch or a modified product thereof, (ii) molasses, (iii) an agricultural polysaccharide waste and (iv) a hydroxy-modified vegetable oil.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-186556

(43) 公開日 平成5年(1993)7月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/64	NER	8620-4J		
18/36	NDS	8620-4J		

審査請求 有 請求項の数4(全4頁)

(21) 出願番号	特願平3-33402	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)2月4日	(72) 発明者	島山 兵衛 茨城県つくば市東1丁目1番4号 工業技術院製品科学研究所内
		(72) 発明者	廣瀬 重雄 茨城県つくば市東1丁目1番4号 工業技術院製品科学研究所内
		(72) 発明者	中村 邦雄 埼玉県入間郡日高町武蔵台7-10-6
		(74) 指定代理人	工業技術院製品科学研究所長

(54) 【発明の名称】 生分解性ポリウレタン及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 生分解性のポリウレタンを開発することで、ポリウレタン廃棄処理上の問題を解決する。

【構成】 (i) でんぶん又はその変性体、(ii) 糖みつ、(iii) 多糖類系農産廃棄物及び(iv) 植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分由来のセグメントを含有する生分解性ポリウレタン。
(i) でんぶん又はその変性体、(ii) 糖みつ、(iii) 多糖類系農産廃棄物及び(iv) 植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分の有機溶媒溶液にポリイソシアネートを反応させることを特徴とする生分解性ポリウレタンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) でんぷん又はその変性体、(ii)糖みつ、(iii)多糖類系農産廃棄物及び(iv)植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分由来のセグメントを含有する生分解性ポリウレタン。

【請求項2】 (i) でんぷん又はその変性体、(ii)糖みつ、(iii)多糖類系農産廃棄物及び(iv)植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分の有機溶媒溶液にポリイソシアネートを反応させることを特徴とする生分解性ポリウレタンの製造方法。

【請求項3】 該溶液がポリオール化合物を含有する請求項2の方法。

【請求項4】 該有機溶媒が液状ポリオール化合物である請求項2の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は生分解性を有するポリウレタン及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】これまで生産されてきた合成高分子は、古くから存在する天然高分子とは異なり、自然の循環システムには組み入れにくい、廃棄プラスチックは地球環境の劣化を引き起こし大きな問題となっている。一方、綿、麻、木材、植物油、でんぷん等の植物性成分は廃棄されれば土壤中に微生物によって自然に分解され、再び炭酸ガスや肥料として植物に取り込まれる。

【0003】本発明者らは、合成高分子に生分解性を付与する方法を鋭意研究中のところ、植物成分を分子中に組み込んだタイプのポリウレタンが微生物によって分解されることを見出した。このようなタイプの生分解性ポリウレタンは従来全く知られていない。本発明による生分解性ポリウレタンはプラスチック廃棄物による地球環境問題を解決するための有効な方法となり得るものである。

【0004】

【発明の課題】そこで、本発明は、生分解性を有する新規なポリウレタン及びその製造方法を提供することをその課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(i) でんぷん又はその変性体、(ii)糖みつ、(iii)多糖類系農産廃棄物及び(iv)植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分由来のセグメントを含有する生分解性ポリウレタンが提供される。

【0006】本発明によれば、(i) でんぷん又はその変性体、(ii)糖みつ、(iii)多糖類系農産廃棄物及び(iv)植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分の有機溶媒溶液にポリイソシアネートを反応させることを特徴とする生分解性ポリウレタンの製

造方法が提供される。

【0007】本発明において植物成分として用いるでんぷんは、トウモロコシ、小麦、米、ジャガイモ、さつまいも等を原料として得られる各種でんぷんが挙げられる。また、でんぷん変性体としては、でんぷん中の水酸基の一部に反応試薬を反応させたもので、アセチル化物、エーテル化物、カルボキシメチル化物等が挙げられる。

【0008】糖みとしては、精製糖みつの他、廃糖みつが挙げられる。多糖類系農産廃棄物としては、大豆カス、みかんの皮、落下生殻等が挙げられる。なお、前記多糖類には、でんぷんの他、ペクチン等が包含される。

【0009】植物油の水酸基含有変性体としては、天ぷら油の廃油等の植物油の酸化物の他、不飽和脂肪酸を含む植物油をエポキシ化した後、エポキシ環を開環ないし重合させたもの等が挙げられる。

【0010】本発明のポリウレタンは、前記した植物成分由来のセグメントを含有するものであり、その植物成分を有機溶媒に溶解し、これにポリイソシアネートを添加し、重合反応させることによって製造される。ポリウレタンのフィルムや樹脂を得るには、触媒又は加熱により重生成物を硬化させる。また、発泡体を得るには、重生成物に水、発泡剤及び触媒を加えて反応させる。このような反応方法は従来良く知られており、従来公知の方法により実施される。

【0011】ポリイソシアネートとしては、脂肪族系ポリイソシアネート、脂環族系ポリイソシアネートおよび芳香族系ポリイソシアネートの他、それらの変性体が包含される。脂肪族系ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられ、脂環族系ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネートが挙げられる。芳香族系ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等が挙げられる。ポリイソシアネート変性体としては、例えば、ウレタンプレポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネートビューレット、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリマー、イソホロンジイソシアネートトリマー等が挙げられる。

【0012】植物成分を溶解させる有機溶媒としては、テトラヒドロフランや、ジオキサン等の植物成分を溶解するものであればよい。また、植物成分の溶液には、従来一般に用いられているポリエーテル系やポリエステル系のポリオール化合物を添加溶解させることができる。このポリオール化合物もポリイソシアネートと反応する。

【0013】このようなポリオール化合物としては、例

3

例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリエタノールアミン、ソルビトール等の低分子量ポリオール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体等のポリエーテルポリオール；ポリカプロラクトン、ポリβ-メチル-δ-ブチロラクトン、ジオールと二塩基酸からのポリエステル等が挙げられる。その他、水酸基含有液状ポリブタジエン、ポリカーボネートジオール、アクリルポリオール等が挙げられる。

【0014】本発明においては、植物成分を溶解させる有機溶媒として、液状のポリオール化合物を好ましく用いることができる。植物成分とポリオール化合物の使用割合は、植物成分100重量部に対し、ポリオール化合物0~5000重量部、好ましくは0~3000重量部の割合である。

【0015】ポリイソシアネートの使用割合は、植物成分とポリオール化合物との合計量100重量部に対し、10~1,000重量部、好ましくは10~900重量部の割合である。発泡体を得る場合には、植物成分、ポリオール化合物及びジイソシアネートの合計量100重量部に対し、水は0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部、発泡剤は0.001~0.5重量部、好ましくは0.02~0.25重量部の割合で用いられる。

【0016】本発明によれば、溶媒としてポリオール化合物を用いた場合には、植物成分：5~90重量%、好ましくは10~70重量%、ポリオール化合物：5~90重量%、好ましくは10~70重量%、ポリイソシアネート5~90重量%、好ましくは10~70重量%からなるポリウレタンを得ることができる。また、溶媒として、ポリオール化合物以外のものを用いる場合には、植物成分：5~90重量%、好ましくは10~70重量*

4

*%、ポリオール化合物：0~90重量%、好ましくは10~70重量%、ポリイソシアネート5~90重量%、好ましくは10~70重量%からなるポリウレタンを得ることができる。一般的には、ポリウレタン中のポリオール化合物/植物成分の重量比は0~20、好ましくは0~10の範囲にするのが良い。

【0017】

【発明の効果】本発明のポリウレタンは、そのセグメントとして植物成分由来の微生物分解性セグメントを含有することから、生分解性を有するものである。本発明のポリウレタンは、フィルム、成形体、繊維、発泡体、接着剤、エラストマー等の各種形態において用いられる。また、本発明のポリウレタンは、安値な植物成分を用いて製造されることから、その製造コストも安価であるという利点を有する。

【0018】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下において示す部は重量部である。

【0019】実施例1

でんぶん（コーンスターチ）1部とポリエチレングリコール（分子量400）1部を加熱して溶液を得た。この溶液1gにポリエチレングリコールを4g加え、得られた溶液に室温でラウリン酸ジメチルスズ5滴、水0.25g及びシリコン系整泡剤0.25gを加えてよく攪拌した。さらにクルードMDIを5g加えて攪拌し、発泡が始まった時点で攪拌を停止した。発泡が充分進行した後、さらに生成物を一夜放置した。次にこのようにして得たポリウレタンフォームについて、その試験片を作成し、これを森林から採取した土壌中で28℃、湿度80%の恒温恒湿室中で放置した。表1に放置期間及びその時点での試料の重量減少率を示す。なお、比較のために、ポリエチレングリコールとMDIから同一条件で調製したポリウレタンを用いて同種の試験を行った。表1にその結果も合わせて記載する。

【表1】

期間(週)	重量減少率(%)	
	本発明品	比較品
3	2.2	0.8
6	4.2	1.9
12	6.7	3.2

実施例2

糖みつ100部をポリエチレングリコール400部に溶解して溶液を得た。この溶液5gを実施例1で示したのと同じ条件で反応させポリウレタンフォームを得た。 50

得られたフォームについて、実施例1と同様にしてその生分解性試験を行った。その結果を表2に示す。

【表2】

期間 (週)	重量減少率 (%)
3	2.3
6	4.5
12	7.2

実施例3

実施例2において、糖みつの代りに植物油の水酸基含有変性体（でんぶん油の廃油）を用いた以外は同様にして 10

ポリウレタンフォームを作り、そのフォームの生分解性を調べた。その結果を表3に示す。

【表3】

期間 (週)	重量減少率 (%)
3	1.3
6	3.3
12	5.9